This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-003191

(43) Date of publication of application: 09.01.2001

(51)Int.CI.

C25D 3/38 C25D H01L 21/288

(21)Application number: 2000-144780

(71)Applicant: SHIPLEY CO LLC

(22)Date of filing:

17.05.2000

(72)Inventor: BARSTAD LEON R

RYCHWALSKI JAMES E

LEFEBVRE MARK MENARD STEPHANE MARTIN JAMES L

SCHETTY ROBERT A III

TOBEN MICHAEL

(30)Priority

Priority number: 99 313045

Priority date: 17.05.1999

Priority country: US

(54) ELECTROLYTIC COPPER PLATING SOLUTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively plate openings of a high aspect ratio by incorporating at least one soluble copper salt, electrolyte and at least one or more brightening agent compounds of specific concentration into the subject solution. SOLUTION: This electroplating composition contains the brightening agent at a concentration of at least about 1.5 mg/l, more preferably about 2 to 25 mg/l. The brightening agent is a compound having at least one or more sulfur atoms and preferably having a sulfide and/or sulfonic acid group and the compound containing a group of R'-S-R-SO3X is more preferable. In the formula, R: an alkyl (inclusive of cycloalkyls), a heteroalkyl, an aryl group of a heteroalicyclic compound all of which may be arbitrarily substituted, X: paired ion, such as Na or K, R': hydrogen or -S-R-SO3X or a substituent of a larger compound. As a concrete brightening agent n,n-dimethyl-dithiocarbamic acid-(3sulfopropyl)ester, or the like, is cited.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

特闘2001-3191

(19)日本国会計庁(17)

(12) (2) 墨

特罪公费(A)

特開2001-3191 (二) 物料田養公園等場

(P2001-3191A)

	H01L 21/288	7/12	7/00	5/48	C25D 3/38	(51) Int Ct."	
格拉雷 技	H01L 21/288				C26D	F I	
光理场景	21/288	7/12	7/00	5/48	3/38		(43)公開日
警查請求 未請求 請求項の表27 OL (全 10 月)	Ħ		•			デーイント・(多等)	(43)公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(32) 優先日 (31) 優先權主政母号 (22)[1] (21)出版第号 (33) 黃先梅主頸回 09/313045 **米国 (US) 科駅**2000-144780(P2000-144780) 平成11年5月17日(1999.5.17) 平成12年5月17日(2000.5.17) (71)田四人 (72) 現明者 (74)存職人 100073139 89915668 外国人士 千田 经各 レオン・アール・バースタッド マンポロ フォフスト・ストリート455 アメリカ合衆国01752マサチューセッツ州 Shipley Company, L. シップレーカンパニー エル エル アイナム, コーガソ・サークラ・8 アメリカ合衆国マサチューセッツ共02767 (外2名)

(54) 【発売の公集】 無解館メッキ路箱

(57) 【更称]

【歌題】 和解師メッキ浴液を提供する。

および恒気メッキ組成物1リットルあたり少なへとも約 1.5mgの減度で存在する、1以上の光沢剤化合物を 【解決手段】 少なくとも1つの可溶性飼塩、塩解質、

合む個四句メッキ制成物が囲ぶされる。

【特許請求の信屈】

合む傾角気メッキ組成物。 および信気メッキ組成物 1 リットふめたワ少なへとも結 1. 5 m g の欲度で存在する、1以上の光沢利化合物を 【請求項1】 少なへとも1つの回路柱銅塩、電解質、

ットルあたワ少なへとも約2mgである請求項1賠償の 【請求項2】 光沢州の微度が、電気メッキ組成物1リ

ットルあたり少なくとも約4mgである請求項1記録の 【請求項3】 光沢利の確度が、電気メッキ組成物1リ

5

の組成物。 ットルあたり少なくとも約10mgである請求項1記載 【請求項4】 光沢剤の濃度が、電気メッキ組成物1リ

ットルあたり少なくとも約25mgである請求項1記載 【請求項5】 光沢州の蔵度が、電気メッキ組成物1リ

子を有する間求項1配載の組成物。 【請求項6】 1以上の光沢剤化合物が1以上の硫黄原

イドまたはスルホン酸基を含む請求項1記載の組成物。 【請求項7】 1以上の光沢剤化合物が1以上のスルフ 「請求項8】 1以上の光沢剤化合物が式:

ある。)の基を含む請求項1配数の組成物。 に関挽されたヘテロ芳香族、または任意に置換されたへ れたヘテロアルキル、任意に置換されたアリール、任意 R'-S-RSO, テロ脂環式化合物であり;R、は水葉または化学結合で (式中、Rは任意に関係されたアルキル、任意に関係さ

火瓜 1 罰債の組成物。 【翻求項9】 組成物がさらにサブレッサー剤を含む開

請求項 9 記載の額成物。 【請求項11】 組成物がさらに平滑化剤を含む請求項 【請求項10】 サブワッサー州がポリエーテルためる

1 配徴の組成物 [17]水項12] 加欠メッキ組成物が依住であるM永石

1 門機の制成物

度で存在する、1以上の光沢剤化合物を含む電気メッキ クデバイス基体をメッキする方法であって、破方法が、 組成物から個を基体上に四解的に堆積させることを含む キ組成物1リットルあた5少なへとも約1. 5mgの数 少なくとも1つの可浴性銅塩、后解質、および低気メッ 【請求項13】 1以上の開口を有するエレクトロニッ

シャルあたワ少なへとも約2mgにある請求及13院数 【請求項14】 光沢剤の微度が、電気メッキ溶液1リ

ットルあたり少なへとも約10mgである請求項13記 【請求項15】 光沢剤の濃度が、電気メッキ溶液1リ

【請求項16】 基体が、1以上のマイクロバイアを有

するプリント回路仮基板または半導体である請求項13

特別2001-3191

mの直径を有している請求項16記載の方法。 約4:1のアスペクト比、および少なくとも約200m 【開来項17】 1以上のマイクロパイアが少なくとも

個メッキを提供する請求項17記載の方法。 アや溢れつ、ボイドまれはインクダージョンを作つない 【請求項19】 組成物がさらにサプレッサー剤を含む 【前求項18】 飼が堆積されて1以上のマイクロバイ

請求項17記載の方法。 【請求項20】 苗体がマイクロチップモジュール茘板

である間求項13記載の方法。 【請求項21】 それぞれが嘘を有する1以上の関口を

めって、信閒関ロの賦士に、少なへとも10の単符右聲 別化合物を含む配気メッキ組成物から得られる配解領地 積物を有する製造物品。 少なくとも約1.5mgの微度で存在する1以上の光沢 頃、四年寅、および四穴メッキ組成物1リットルめたり 有するエフクトロニックデスイス 堪存を合む 製造物品 た

20 頃21院数の物品。 プモジュール基板、または半導体チップ基板である精束 【請求項22】 基体がプリント板基板、マイクロチッ

のマイクロバイアの繋がボイドのない鍵指弦物を行して いる、1以上のマイクロバイアを有する請求項21記録 クト比、少なくとも約200nmの直径を祈し、1以上 【請求項23】 基体が、少なくとも約4:1のアスペ

度で存在する1以上の光沢和化合物を含む個和気メッキ キ組成物1リットルあたり少なくとも約1.5mgの間 少なへとも10の可溶性飼塩、凸解質、さらに白気メッ ロセスを使用することによる半導体ウエハーから過剰な 質を除去することを含む化学機械プラナリセーションプ シングパッドと接触させて半導体ウエハーから過期な物 **物質を除去する方法であって、自己半導体ウェハーが、** III収物によってあらかじめメッキされたものである、 【錦水項24】 半導体ウエハーを回転しているポリッ

水項24記載の方法。 【請求項25】 ボリッツングパッドが講付きてある間 導体ウエハーから過剰な物質を除去する方法。

一にも帰される請求項24記載の方法。

【請求項26】 半導体ウエハーがポリッシングスラリ

ロセスを用いて半導体ウエハーから過剰な物質を除去す 質を除去することを含む化学機械プラナリゼーションプ 項1 記載の机成物によって配気メッキされたものであ る、半導体ウエハーから過剰な物質を除去する方法。 る方法であって;前記半導体ウェハーがあらかじめ間求 シングスッドと接触されて反応体ウェニーから過剰な物 【請求項27】 半導体ウェハーを回転しているポリッ

5 【0001】本発明は銅筒気メッキ溶液、前部溶液を使 発明の詳細な説明】

は、本発明は、高濃度の光沢頬(brightner) めの政務液の使用を提供する。 クロバイア(microvia)の効果的なメッキのた アスペクト比および200nm以下の直径を有するマイ 口 (aperture)、例えば、少なくとも4:1の を有する電解銅メッキ溶液、および高アスペクト比の明 することにより形成された生成物に因する。より詳細に 用する方法、ならびにそのような方法および溶液を使用

8

3876513号および第5068013号を参照。 13号、第5174886号、第5051154号、第 る。匈メッキ俗の論述についての米国特許第50680 pressants))を含む酸性銅メッキ溶液であ 在色、光沢柏、早沿化色おはCFサプフッサント(sup **専および質を向上させるための添加剤 (例えば、界面活** の酸性四解質(倒えば、硫酸)および(3)メッキの必 ば、硫酸銅)、(2)俗に導電性を与えるのに充分な量 一般的なメッキ溶液は、(1)溶解された銅塩(例え み、そこでは、一方の危極がメッキされる製品である。 **本格液中で2つの角痕の間に角流を通過させることを含** て、産業界において公知である。危気メッキ法は、メッ 【0003】今までに、メッキされるべき製品が、メッ 【0002】銅嵌覆を有する電気メッキ製品は、概し 8

の導体が最初にアプライされ、続いて微性飼溶液から飼 型的には、無角解銅メッキ技術を用いて薄い導角性の銅 connection)が値々の板層の凹れ、板のメル での鍋和気接続 (copper olectrical いて特に爪更である。より具体的には、回路板製造の間 ている。何メッキ技術はロンドュータ回路板の製造にお え、メッキの欠陥をもたらすことができる状況が存在し れている。しかし、低気メッキ技術の投及があったさ のと共に、呱気メッキ技術においては多くの改良がなさ キの困難性および基準の上昇の程度という点で発展する ーホールをメッキすることによって提供され、それは典

が、アジストのアリーアイメージによって決定されたア され、次いでサブトラクティブ (subtractiv され、続いて、フォトワジストを用いて光へ回路が決定 に用いられ、そこでは、回路板の表面の全部が編メッキ る。そのような川途においては、パネルメッキが典型的 回路が決定される外層をメッキするためにも用いられ アディティブ (additive process) I インの間をメッキすることによって製造されるような、 o) 工程においてエッチングされる。別法では、韓国路 43が別いられることができる。 【0004】銅メッキは回路板製造において、最終的な

を提供する。伝統的に、半導体はアルミエウム導体を通 ション (chip intorconnection) ップの製造においても用いられ、チップインターコネク じてインターコネクトされる。 しかし、 斑葉は引き続 【0005】より最近においては、銅メッキは半導体チ

5

は非常に大きいので(国温での理論値、2.65×10 -ohm/meterを有する鋼は、次世代半導体マ を過すことができない。 型端核抗菌 1. 678×10 のようなジオメトリーにおいては、アルミニウムの抵抗 トは200nm以下の寸法であることが要求される。そ れた性値を吸火する。 よって、 チップのインターコネク き、超大スケールの集積とより速い回路を含む、向上さ イクロチップでの嬰求により適した物質であると考えら -ohm/meter)、必要な選択で爲気シグナル

なプロセスは、金属層のリアクティブイオンエッチング ミニウムのインターコネクト、を決定するための典型的 (reactive ion etching) を含 【0006】半導体チップインターコネクト、特にアル

が少ないため、リアクティブイオンエッチングは実際点 み、例えば、そのプロセスは金属の堆積、フォトリング の除去を可能にするのに充分な蒸気圧を有する銅化合物 し、鍋ペースのシステムにおいては、窒まれるような鍋 グによるライン回定、および終電体の堆積を含む。しか ラフィックパターコング、リアクティブイオンエッチン

うな別の破略が囲発された。そのプロセスは、典型的に 【0007】 よって、Damasceneプロセスのよ

မ 25 を画定する。次いで、バリア層が化学蒸着または他の方 ティノイギンエッチングが駅間深たのバイア (via) ラフィックプロセスによるパターン付け、およびリアク の堆積で始まり、続いてキュアするか、またはケイ素物 およびトレンチ(trench)(インターコネクト) 質または有機筋低体をスピンコートする。 フォトリング はケイ栗物質または有機誘角体の化学蒸着による誘角体

ઝ **チをメッキするのに好適であることができるが、従来の** るプレート構造物のメッキを試みる場合には、シーム 方法で、より小さいまたはより高いアスペクト比を有す 【0008】従来の銅メッキシステムは、アスペクト比 4:1の300nm以上の大きさのパイプおよびトレン

磁液灯ポリッシングプロセス (polishing p 法によって形成され、誘電体から鍋のラインを隔離させ

rocess) によって除去される。

る。次いで、鋼が堆積され、過剰な物質は化学的または

そのような欠陥はコンフォーマル(coniormn ョン(inclusion)のような欠陥が生じ得る。 1) 鍋メッキの結果として生じる。すなわち全ての目標 (seam)、ボイド (void) およびインクルージ

採送い館の発生をもたらし、パイアが充分に企属た済た れはトランテの意義がメッキがれ一様になっトツースは **離され、アニーリングセず、連続的な銅線を形成しない** たは分類された境界を形成し、そいたは鯉グフインが分 とされる表面が同じ選度でメッキされるので、バイア虫 そいでは、西郊岳道が集中することができ、結果として てあろう。欠陥はパイアホールの上海の様でも起こり、

> むや、メッキがれた全属のロローフンドシグナラを選ぶ 先揖は結果と ファインクルージョン およびボイ 下を生じ される前にパイアを閉じる。そのような不十分な金属の

かってウエハーを推進させる。鼠まれない物質または過 わせて使用される。典型的な配置においては、ポリッシ は、概して、化学概模プラナリゼーション(CMP)の **セスの回に、半導体ウエベーはしばしば懸かれ、ウエベ** 陥としては、剣犬は、上流のようなボイド、インクラー スラリーを有する、動いているポリッシングパッドに向 シングパッド (polishing pad) と組み合 形で行われ、そこでは化学的に活性なスラリーがポリッ ジョンおよびシームが挙げられる。集役回路の製造プロ 問題が生じうる。 鋼のメッキにおいて生じる典型的な欠 キされる。 しかし、上述のように、従来の餌メッキから 剣の鰡がウエハーから除去される。 一はキャリア上にマウントされ、キャリアはその安面に リーはポリッシングパッドの数周上に供給され、ウエン ングパッドは回転可能な定盤の上にマウントされ、スラ 一改画上の過剰な国まれない物質が除去される。研磨 【0009】半導体ウエハーは振して、過剰な鰯でメッ

域いアスペクト兄の関口を妨果的に(ボイド、インクラ イクロバイアおよび/またはトレンチをはじめとする、 ることが望ましい。 称に、上述の高いアスペクト比のマ とができる、新たな銅電気メッキ組成物を提供すること ージョンおよびシームが存在しない模に)メッキするい 【0010】よって、新たな四気メッキ組成物を提供す

イクロバイアを合む)を斟めるのに称に彼女し。 のアスペクト比および200mm以下の低径を有するマ た、タイクロバイアおはぴトワンチ (少なへとち4:1 い、銅堆積物を信頼できる様にメッキすることによっ **イド、インクゲージョンまたは他のメッキの不完全がな** 導体製造条件で必要とされる、本質的にまたは完全にポ た。本発明の組成物および方法は、現在および将来の半 製品を効果的にメッキする銅箔気メッキ組成物を見出し レクトロニックパッケージングデバイスを含む広範囲の 【0011】発明者らは、プリント回路板および他のエ

り、完全に予知されない結果である。 例は凹所およびマイクロパイアにおけるメッキ選屁を何 メッキ堆積物に取り込まれるので、より高い濃度の光沢 る。理論に拘束されるものではないが、キャリア分子が て、高級度の光沢剤を有することによって物板づけられ 【0012】本発明の質気メッキ俗は、重要な部分とし 上させると考えられる。これは従来の考えとは逆であ

くとも約1.75mg/1の光沢利濃度を有し、さらに 5mg/1)の光沢州濃度を打し、より好ましくは少な +狢液1リットルあたり少なへとも約1. 5mg(1. より好ましへは、メッキ溶液1リットルあたり少なへと 【0013】本発明の好ましい間気メッキ組成物はメッ

約5mg/Lまたは少なくとも約6、7、8、9、1 0, 12, 14, 16, 18, 20 tct25 mg/L を有する。より高い濃度の光沢剤、例えば、少なくとも も約2.0、2.5、3、3.5または4mgの光沢剤

特別2001-3191

の光沢州環度を有する個メッキ俗、またはメッキ俗被1 リットルあたり少なへとも約30、35、40、45、 50、55または60mgの光沢削でさえ、良好な結果

の全体を通じてまたは少なくとも本質的な部分でそのよ etric stripping (CVS)) 進によっ 沢剤の強度および結絡速度は、Shipley Com 規則的な添加を必要とする。メッキサイクルの間での光 公知の方法によって、またはサイクリックボルタンメト p a n yによる米国物許第5252196号および第5 政政の結核のためにはメッキサイクハの間への光沢州の うな高い適度に維持される。光沢利成分がプレートアウ て、容易に決定されることができる。 リックストリッピング (cyclic voltamm 223118号に開示されるようなCPVS法のような ト (plate out) するので、そのような光沢河 【0014】好ましくは、光沢利益皮はメッキサイクル

例の使用は、結果として、インクパージョンまたはボイ **高級度の光沢剤と組み合わせたそのようなサブレッサー** の谷果的な「ボトムフィル(bottomーIil ressor agent)も合む。 減へ入会にとに、 くはメッキ俗は界面活性剤型サプレッサー剤(s u p p ドのような欠点がない、マイクロバイアまたは他の周ロ 【0015】そのような高級度の光沢剤に加え、好まし

を生じさせない。 はポイドを生じさせる期口の上部の不完全なシーリング フッキー的は、レイクロパイアのボトムにおいたメッキ **めいとを耳信にし、結果とした、インクルージョンまた** ベースや、実気包に「ボャマレイラ」な毎寝たメシギナ 速度を大きくすることを可能にし、飼が明口の全体のス 1) 」飼メッキを生じさせることができる。 称に、サブ

を回放するポリッシングパッドと接触され、それによっ イアにおける個メッキを改良し、マイクロバイアにおけ む、允卯再高プラナリカーション(blanariza **ハギ導体ウエベーから過剰な物質を吸り除へことを合** とである。本発明のさらに他の目的は、半導体ウエハー **ぬボイド、イソクラージョンおまのシーム外回過するい** tion) プロセスを用いて半導体ウェハーから過期な 【0016】本発明の他の目的は、半導体のマイクロバ

なくとも1つの可溶性関塩、配解質、および配気メッキ 以上の光沢和化合物を含む銅電気メッキ組成物によって あらかじめ程気メッキされている方法を提供することで 超成物1リットグも六ワダなへとも約1・5mgの、1 金属を除去する方法であり、何記半導体ウエハーは、少

8 【0017】本発明はプリント回路板、マルチチップモ

前物を含む製品も含む。本発明の他の類様は以下に述べ グデバイスを含む、本発明のメッキ溶液から生じる飼塩 体集積回路などのようなエレクトロニックパッケージン ジュール (multichip module)、半導

回路および他の回路システム、のようなエレクトロニッ メッキする川流も有している。 に、本発明は広範囲の他のポリマーおよび金属基体上に クデバイスの飼充填マイクロバイアに有用である。さら の使用における欠点のない、そのようなエレクトロニッ る。本発明の臨気メッキ溶液は、特に、従来の化学物質 クパッケージングデバイスをメッキするのに有用であ プラインド(blind)3次元構造、物に半導体集費 路板、マイクロチップモジュールパッケージングおよび るのに有効である。特に、本発明の溶液は、プリント回 い直径のマイクロバイアを有する様々な製品をメッキす 発明の角気メッキ溶液は、特に、角アスペクト比で小さ ような他の成分を含むこともできる。 上述のように、本 一州を含む。メッキ組成物は、1以上の平滑化剤などの 延續員の1以上の光沢街、むの75年しへはサブワッサ 硫酸溶液のような酸性水性溶液)、および上述のように (好ましへは、塩菜または他のハライドイオン顔を含む 【0018】本発明の組成物は、好適に銅塩、虹解質 5 5

の成分を含むこともできる。 む。メッキ組成物は、1以上の平滑化剤などのような他 の角気メッキ制成物は好ましへは、サブフッサー剤を含 び上述のように高濃度の1以上の光沢剤を含む。本発明 ドイギン資を合む組政路接のような政治水柱路接:およ くは、銅塩:瓜解質、好ましくは塩素または他のハライ む。より詳細には、本発明の私気メッキ組成物は好まし くとも1つの可俗性銅塩、虹解質および光沢剤成分を含 【0019】本殆则の低気メッキ溶液は、概して、少な

キ浴液1リットルあたり約40~約175グラムの濃度 で、より好ましくはメッキ溶液1リットルあたり約25 存後 1 リットルあたり約 1 0~約 3 0 0 グラムの資政 度で存在することができる。 好ましくは、 飼塩はメッキ には、本発別の角気メッキ組成物中で比較的点衛囲の資 組成員8 水塩が特に好ましい興塩である。 飼塩は、好適 ハポロホウ酸鏡、および吲酸鰯(1-1)が使用できる。 が使用されることができ、例えば、硫酸銅、酢酸銅、フ 〜約200グラムの微度で、さらにより好ましくはメッ 【0020】対象となる電気メッキ溶液では様々な銅塩

質を使用し、それは典型的には酸性水性溶液であり、好 ましい、ライドイオンである。 ベライドイオンが用いら が浴げられる。硫酸が摂して好ましい。塩素が摂して好 ルオ中ホウ酸、メタンスルホン酸およびスルファミン酸 **加解教としての好適な酸の例としては、硫酸、酢酸、フ** まつへはベシイドイギン説、 称に基珠イギン説を合む。 【0021】本苑明のメッキ浴は好ましくは、酸性危解

> 溶液中に約25~約75ppmのヘライドイオン源が使 ドイオンは使用されていない)、より好ましくはメッキ ドイギン約0~100ppm (0ppmの場合はくライ 使用されることができ、例えば、メッキ溶液中にハライ れる場合には、広範囲の豪度のベライドイオンが昇適に

8. 5より小さい) であることができる。そのようなメ ように好適に製造される。よって、例えば、好ましい、 で、同じ成分を用いて、ここで囲示される他の組成物の ッキ組成物は追加の酸を用いないことを除き、同じ方法 は本質的に中性(例えば、p.Hは少なくとも約8または 的にまたは完全に、迫加の酸を含まず、また、中性また 【0022】本発明は電気メッキ浴も含み、それは実質

加を除き、以下に示される実施例1のメッキ裕と同じ成 分を有することができる。 実質的に中性である本発明のメッキ組成物は、硫酸の節

8 8 の均一なメッキが可能となることが見出された。特に、 少なくとも約10、15、20、30、40、50mg 好ましくは、本発明の電気メッキ俗においては、光沢和 約1.5mg/Lメッキ溶液 (1.5mg/L) の光沢 マイクロバイアスおよび他のメッキするのが困難な別口 **減度を増加させることによって、券に属アスペクト比の** 8/したある。例えば、メッキ弥液1リットルあたり、 しくは少なくとも約2、2.5、3、3.5または4m 激度は少なくとも約1.75mg/L、さらにより好ま 利益度を有する何間気メッキ組成物が提供される。 より g/lの結団の光沢柏森度であるのによべ、少なへとも 従来の典型的な組成物においては約0.05~1.0m 【0023】上述のように、従来の最よりも多く光沢春

မ 0~約200mgの光沢利葆皮が多くの用途に適するで の光沢剤のような、より高い光沢剤濃度は好適である か、または好ましい。メッキ溶液1リットルあたり約2

程の間、または少なくともメッキ工程の実質的な部分、 の間、光沢利濃度の定常状態が維持される。 に、電気メッキの進行と共に、光沢利の量は枯渇するの で、光沢利成分は好ましくは定期的に補充され、メッキ 0、80または90%を通して維持される。上述のよう 例えば、少なくともメッキ工机の間の約50、60、7 【0024】好ましくは、光沢剤濃度は全電気メッキエ

する。スルフィドおよび/またはスルホン酸基を有する 的には窓案原子を有さず、約1000以下の分子量を有 る。典型的な光沢剂は、1以上の硫黄原子を有し、典型 発明の銅電気メッキ組成物中で使用されることができ 意に関換されたヘテロアルキル、任意に関換されたアリ 意に貫換されたアルキル(シクロアルキルを含む)、 缶 光沢剤化合物が摂して好ましく、特に、式R′ーSーR −SO3Xの基を含む化合物が好ましく、式中、Rは任 【0025】公知の光沢剤を含む、広範囲の光沢剤が本

> 3個のN、OまたはS原子を有し、1~3つの別々のま ジニルなどが含まれる。惺模アルキル、ヘテロアルキ 環式化合物基は典型的には、1~3個のN、OまたはS **ル、ピリジル、ピラジニル、ピリミジル、フリル、ピロ** びナフチルのような典型的なアリール基である。ヘテロ 有する。 カルボサイクリックアリール基はフェニルおよ を有し、より典型的には1~約8または12個の放棄を またはS)原子を有し、好ましくは1~約16個の以来 る。ヘテロアルキル基は戯中に1以上のヘテロ(N、O S-R-SO,Xまたはより大きな化合物の囚疫基)で あり;さらにR'は水衆または化学結合(すなわち、 り;Xはナトリウムまたはカリウムのような対イオンで ハロゲン、特にF、ClおよびBr;シブノ;ニトロな ては、例えばC;__アルコキシ;C;__。アルキル; ル、アリールまたはヘテロ脂環式化合物基の環境基とし ヒドログラニル、アベリジニル、ホルホリノ、アロリン し、例えば、テトラヒドロフラニル、チエニル、テトラ 原子を有し、1〜3つの別々のまたは融合した環を有 ソフラニル、ベンソチアソルなどが含まれる。 ヘテロ脂 **ソリラ、Tリアンラ、ムミダンリラ、ムンドリラ、ベン** リル、チエニル、チアソリル、オキサソリル、オキシジ たは融合した環を有し、例えばクマリニル、キノリニ 芳香族基も好適なアリール基であり、典型的には1~約 し、より典型的には1~約8または12個の炭素を有す ある。典型的なアルキル基は1~約16個の段繁を有

の式のものが含まれる: [0026]より具体的には、有用な光沢剤としては次

XO,S-R-S-S-R-SO,X, BLU XO,S-R-SH.

好ましくは1~6個の段案原子を有するアルキル基であ り、例えば、任意に関係されたフェニルまたはナフチル XO3S-Ar-S-S-Ar-SO3X リウムまたはカリウムである。 であり;さらにXは好適な対イオンであり、例えばナト キル基であり:Arは任意に仮換されたアリール基であ り、より好ましくは、1~4個の炭素原子を有するアル 上述の式中、Rは任意に関換されたアルキル基であり、

リウムプロプラスラボベタイン:1ーナトリウムー3ー ーチギ) ノロスグスグホン殻(ナトリウ4種): パリジ ホプロピルジスルフィド; 3ー (ベンソチアソリルー s トー1ープロバンスパボン袋(カリウム苺); アススル オーoーエチルエステルーsーエステルと3-メルカブ ン酸ー (3ースルホプロピル) エステル;3ーメルカナ プロピル) エステル;3ーメルカプトープロピルスルホ n,nージメチルージチオカガパミン酸ー(3ースルホ 778357号に開示されるスルホアルキルスルフィド メルカプトプロパンー1ースルホネート:米国特許第3 トープロピルスルホン殻(ナトリウム塩):収穀ージゲ 【0027】特定の好適な光沢剤としては、例えば、

> 6685号、第4555315号、および第46734 ための特に好ましい光沢別はn.nージメチルージチオ 特許第3770598号、第4374709号、437 カルパミン酸ー (3ースルホプロピル) エステルおよび 69号にも関示されており、これらは本明細暦の一部と 述の組合せが挙げられる。さらなる好適な光沢剤は米国 **ハカンメラホン数のペラギキシド数代生成物;および上** 化合物;ジアルギルアミノーチオギシーメダルーチオア して参照される。本発明のメッキ紅成物における使用の

特別2001-3191

明のメッキ俗は任意に、サブレッサー剤、平治化剤等の ような有機原泊剤を含む様々な他の成分を含むことがで 【0028】銅塩、虹解質および光沢剤に加えて、本死

ビスーナトリウムースルホノプロピルージスルフィドで

きる。上述のように、高額度の光沢剤と組み合わせたサ ボアスペクト比のマイクロパイアのボトムフィバメッキ において好ましい。 メッキ特性を提供し、特に、小さい直径および/または アフッヤー塔の食用が参いがましく、 理解に何上さらた

プワッサー微反は結果として、 タイクロバイアのボトム られ、レイクロバイア士母の登録は、レイクロバイア共 的に、メッキされる人き物品の状菌(ケイクロバイアの 領域での大きな鍋メッキ速度を生じさせる。 これと対照 ているために起こるのかもしれない。その低減されたサ イアのボトムでサブレッサー州の領政が相対的に成下し の探さ方向における姑牧効果の結果として、タイクロバ うな向上されたボトムフィルメッキは、マイクロパイア 【0029】理論に拘束されるのは留まないが、そのよ ロスイアボトム回域に比べ成績反のままで存在する。 上田) たはサブワッサー 知識度は比較的一点で、 タイク

抑制されたメッキ速度を有する。 下 4 宮城 17 円 人権 7 中 アッサー 色質 図のれる、 円数 5

高分子量のポリエーテルであり、例えば、次式のもので はヘテロ原子の質換を有しており、特に酸素結合を有し まついサレフッサー燃はボリトー包包ための、好ましへ **たいる。成した、好ましいサブフッサー例は、一般的に** 【0030】本発明の机成物において使用するための好

R-O- (CXYCX' Y' O) "H

ようなアルアルキル、および好ましくはX、Y、X' お はプロピル);フェニルのようなアリール;ベンジルの たはアルキル塔であり;各X、Y、X、およびY、は廹 式中、Rは約2~20個の炭素原子を有するアリール虫 上びY'の1以上が水煤であり;さらにnは5~10 立して水霖;アルキル(引ましくはメチル、エチルまた

0,000の数数である。好ましへは、Rはエチレンで あり、nは12,000より大きい。 【0031】より具体的には、本発明において有用な界

5 キシアルキレンアミンおよびアルカノールアミンのよう 面活性剤としては、例えばエトキシル化アミン、ポリオ

2

一ル苗または任意に置換されたヘテロ脂環式化合物であ

なアベン;アベド・ボリエチレングリコール、ボリアルキレングリコール結正びボリオキシアルキレングリコールのようなボリグリコールの国語前に 活分子 東ボリエーテル・ボリエチレングメネシア・(分子費 300,000~4,000,000):ボリオキシアルストホネート:アクコボリマー・アルキボリエーテルスルホネート:アルコキンルポジフーン(cntprol)、洒石酸、酒石酸ナトリウムカリウム、アセトニトリル、クフレインおよびドリウムカリウム、アセトニトリル、クフレインおよびにリジンをはじめとする、鋼(11)または鋼(1)メオンのための鉛化剤を含む。

【0032】物に、本発明のメッキ組成物に好適な界面括性剤は、ボリエチレングリコールコポリャーをはじめとする、商業的に入手可能なポリエチレングリコールコポリャーである。そのようなポリャーは、剣えば、BASFから入手可能であり(BASFによって、商品名TotronicおよびPluronicとして販売されている。)また、Chemaxからコポリャーを入手できる。Chemaxからスサできる、Mw約1800のプチルフルコールーエチレンオキシドープロピレンオキシドコポリャーが特に好ましい。界面活性剤は典型的には、浴の風質に基づいて約1~10000ppmで、銅配気メッキ溶液に添加される。

る。)を有する化合物のような区様アミノ基を有する平滑化剤を含む。典型的なアルキル基は1~6個の炭素原子、より典型的には1~4個の炭素原子を有する。好適なアリール基は区様または非区様フェニルまたはナフテルを有する。区様アルキルおよびアリール基の区域基は、例えば、アルキル、ハロおよびアルコキシであることができる。

【0034】より具体的には、好適な平清化剤としては、例えば、1-(2-ドロキシエテル)-2-イミダンリジンテオン:4-メルカブトピリジン:2-メルカブトテアノリン:エチレンチオウレア:チオウレア・カブトテアノリン:エチレンチオウレア:米国勢野類3956084号に周示されたフェナンニウム化合物:N-ペテロ効酔取合有ポリマー:アクリルポリマー性4根アミン:共リビニルカルバメート:ピロリドン:およびイミダンルが会まれる。勢に好ましい平滑化剤は1-(2-ドロキシエチル)-2-イスダンリジンチオンであ

る。平滑化剤の典型的な改度は、メッキ溶液1リットルあたり約0.05~0.5mgの範囲である。

【0035】韓和気メッキ組成物は、高微度の光沢州が使用され、好ましくはメッキサイクルを通じて高微度に推停されることを除いて、従来の韓和気メッキ俗と同様の方法で好適に使用される。

8

[0036] 例えば、プリント回路板基板に関しては、個クラッドプラスチック基板、例えば、個クラッドガラステック基板、例えば、銀クラッドガラスファイバー強化エボキシパネル、が典型的に使用される。回路の形成前に、マイクロパイアのような関ロが、ドリルによって板に形成され、メタライセーションされる。マイクロパイアおよび他の関ロはフォトイメージングによって形成されることもできる。エレクトロニックアパイス基板におけるそのような関ロの形成方法は、公知であり、例えば、米国特野別4902610号; C.

グによって形成されることもできる。エレクトロニックデバイス基板におけるそのような胴口の形成力化は、公知であり、例えば、米国特許類4902610号; C. Coombs、Printed Circuits Handbook、(類4版、McGraw Hill); およびT. Kiko, PrintedCircuit Board Basics (PMS Indus)に開示されている。

[0037]マイクロバイアまたは他の別口の形成後、 次いて、無電解メッキ法が使用され、基板表面上に第1 の金属被價を形成し、次いで電解網堆資法が使用され、 被覆の厚さを増大させる。別法では、米国物幹第542 表程の厚さを増大させる。別法では、米国物幹第542 5873号:第5207888号:および第49197 68号に別示されるように、好適に製造されたマイクロバイア上に電解網が直接にメッキされる。プロセスにおける次のステップは、このように製造された導位性のマイクロバイア上に、本現別の電気メッキ溶液を用いて網を配気メッキすることを含む。

[0038]本発明のメッキ浴は好ましくは、室道でまたは室道より高い道度、例えば、65℃まで、および65℃よりいくらか上で使用される。メッキ組成物は好ましくは、エアスパージャー (air spargo しくは、エアスパージャー (air spargo アンジメント (impingomont) または他の好適な方法によって、使用の開放作される。メッキは好ましくは、基体の特性に応じて、1~40ASFの電流の位置で行われる。メッキ時間は、フークピースの困難性

40 に応じて約5分から1時間以上の範囲であることができる。好ましい方法の例に従って行われた実践解を参照。
【0039】上述のように、米苑別の組成物では新国の
基体がメッキされることができる。本発別の組成物は、
小さい直径、ボアスペクト比のマイクロバイブおよび他
45 の間口を有する回路或基板のような、困難なワークに一
スをメッキするのに称に折用である。米発別のメッキ組
成物は、形成された半導水デバイスなどのような単額回

45 の別口を有する回路板基板のような、困難なワークビースをメッキするのに称に有用である。本現明のメッキ組成物は、形成された半導体デバイスなどのような集積回路デバイスをメッキするのに称に有用でもある。本現明の組成物は、4:1以上のアスペクト比を有するマイク60 ロバイアおよびトレンチのような、高アスペクト比のマ

イクロバイアおよびトレンチをメッキするのに特に好通である。図3のA~Cは、本苑明に従ってメッキされることができる、異なる壁の角度を打するトレンチの斯面図を示す。図3のD~Fは本苑明に従ってメッキされることができる、異なる壁の角度を打するマイクロバイアの斯面図を示す。本苑明に従ってメッキされる基板の例としては実施的が参照されることができる。

【0040】上述のように、少なくとも4:1のアスペ

クト氏、約200nm以下の直径を有するものは、本発明のメッキ溶液を用いて、欠路なしに(例えば、イオンドーム試験によるボイドやインクルージョンなしに) 効果的に偏メッキされる。直径150nm以下、または約100nm以下でさえ、そしてアメベクト比5:1、6:1、7:1、10:1またはそれ以上のマイクロバイアが、本発明のメッキ溶液を用いて効果的に(例えば、イオンドーム試験によるボイドやインクルージョンなしに)メッキされることができる。

にかけられる。CMP出は次の方法に従って行われるこ および欧州特許第806267号に開示される。 ポリッ 第5842910号;第5873772号;第5921 第5769699号;第5690540号;第5778 第5489233号;第5578362号;第5900 第5216843号;第5329734号;第5435 908号;第5020283号;第5297364号; のあるポリッシングパッド12Aは米国特許第5177 d) ポリッシングパッド12Aであることができる。 賞 たは図2に示されるような、旗のある(groove グパッド 1 2 は公知の滑らかなポリッシングパッド、ま 数10はボリッツングパッド12を仕する。 ポリッツン とができる。図1は本発明に従った装置10を示す。装 盤14上に、保持手段13、例えば、これに限定される 配置されることができる。 ポリッシングパッド 1 2 は定 せることができる公知の定盤(platen)14上に シングパッド 1 2 は、ポリッシングパッド 1 2 春回覧さ 855号;第5888121号;第5984769号; 481号;第5645469号;第5725420号; 164号;第5609719号;第5628862号; 772号;第5394655号;第5650039号; ーは好ましへは允孕破骸プラナリカーション(CMP) 【0041】半導体ウエハーがメッキされた後、ウエハ うな接着剤、によって保持されることができる。 ものではないが、同面に接着性を有する同面テープのよ

【0044】实施例1

イアを打し、銅は、少なくとも1つの司洛性銅塩、電解質、および電気メッキ組成物1リットルあたり少なくとも約1.5mgの設度で存在する、1以上の光沢利化合物を含む電気メッキ組成物から電解的に半導体ウェハー上に堆積される。ウエハー16はウエハーキャリア18にマウントされ、膜ウエハーキャリアはウエハー16を

【0042】半導体ウエハー16は1以上のマイクロバ

やに好過 勢いているボリッシングパッド、12の政局に向かって勢をされる かす。ボリッシング落疾またはスラリー20がボリッシンの落宿またはスラリー20がポリッシアの落宿 ソグパッド、12の上に供給される。ウエバーキャリア、1をむれる 8はボリッシングパッド、12上の男なる位置にあることをされる 8はボリッシングパッド、12上の男なる位置にあることでは、これらに限られないが、ウコパイア 05 ができる。ウエバー16は、これらに限られないが大のような現のの質

校園2001-3191

エハーホルダー、其窓、または映流されないか水のような液体の張力のような住意の好適な保持手段22によって所定の場所に保持されることができる。保持手段22が真空による場合は、次いで、好ましくは、ウエハーキ10 キリブ18に保持された中窓シャフト24が存在する。さらに、中空シャフト24は、限定されるものではないが、空気または不活性ガスのようなガスの圧力を関節するために使用されることができ、または最初に、ウエハー16を保持するための真空を用いることができる。ガミは其空は中空シャフト24からキャリブ18をポリッシングバッド12に向かって推過させることができる。ガスでは最初に、ウエハー16をポリッシングバッド12の上部に配限された後、真空が解かれることができ、ガス圧がかけられウエハー16をポリッシングバッド12の上部に配限された後、真空が解かれることができ、ガス圧がかけられウエハー16をポリッ

20 ソングペッド12の上部に元属された後、天空が手がいることができ、ガス圧がかけられなけなだな!10をポリッシングペッド12に向かって持ずことができる。吹いて、過煙な、または不良な森が食がわれる。

【0043】定盤14およびウエハーキャリア18は独立して回転可能であることができる。よって、ウエハー16をポリッシングバッド12と同じ方向に、同じまたは異なるスピードで回転させるか、またはウエハー16をポリッシングバッド12と反対に回転させることが可能である。本別細事中で智及された全ての参考文献は本の別額事において参照される。次の災策的は及別を限定するものではなく、発明を解示するものである。

米売別の好ましい保証気メッキでは次の成分を水に売合することによって関数された。組成物において、光沢剤はビスーナトリウムースルポノプロピルージスルフィド、サプレッサー例はUnion Carbidogの商品名PEG800として販売されているポリエテレングリコールポリャーであった。

[0045]

キレフッキー性	C I	H, SO.	CuSO, 511, 0	成分
18/1	60ppm	226 g/L	608/1.	

- 8

特閥2001-3191

かで均一の館メッキを提供することが認められた。 完全にマイクロバイア戦を充填し、ポイドのない、滑ら の終了後、板基板のマイクロバイアが評価された。網は あった;メッキ浴の温度は25℃であった。メッキ操作 られた:電流密度14.5mA/cm²;被形は直流で キ溶液が充填された。メッキの間、次の堆積条件が用い [0047] 実施例2 8

2Dとして販売されているプロピレングリュールロボリ レイドわめり、サブフッサーはBVSF数の底品名16 光沢利はピスーナトリウムースルホノプロピルージスル に混合することにより関製された。組成物においては、 本発明のさらに好ましい信気メッキ浴が、次の成分を水

H. SO. **サンフッセー烃** CuSO. 0.8758/L 2. 4mg/L 1758/L 50ppm 708/1

は、焦点イオンドーム試験によった遺伝したところ、欠 **℃でメッキした。メッキ操作の終了後、マイクロバイア** し、メッキ咨询がウェハーの表面上にボング移送され 結合され、200RPMより上の回転速度で回転させつ を用いてメッキされた。ウエハーは恒気的にカソードに ックエンド (back end) の7:1のアスペクト 陥なしに充填されていた。 比の200mmのマイクロパイアが上述のメッキ組成物 【0049】ライン半導体マイクロチップウエハーのパ 電流14.5mA/cm²が直流で適用され、25

関似された。相成物においては、光沢剤はピスーナトリ 銅電気メッキ俗が、次の成分を水に混合することにより **たいるプロアフングリローテロボリケーためられ。** ウィーメルホノブログバージメゾフィドためり、サブレ ッサー剤はBASF製の商品名162Dとして販売され 【0050】烘箱刨3(戌穀劑)

[0051]

* 光	サレフッサー塔	CI	H, SO.	CuSO, 5H, 0	15.53
35mg/L	18/1	60ppm	225g/L	1/809	

キされた。メッキ操作の終了後、マイクロバイアを走査 物を川いて、尖施例2において記載される条件下でメッ 推設物がボイド、ツースおよびインクァージョンの欠陥 って評価した。これらの試験は、アイクロバイア中の領 和子四数数(SEM)および焦点イギンドーA対象によ ト比の200 n mのマイクロバイアが上述のメッキ組成 [0052] 浮湖体マイクロチップの4:1のアスペク 50 22

を有していたことを示した。

ロームの上にナイトライドの1500オングストロー ーがエッチングされて、SIO2の5500オングスト 0. 18トレンチをターゲットとする、Somatec

5 シードを、メッキ液1リットルあたり少なへとも約1. とし、吹いで1000オングストロームのスパッター個 ム、その上にPETEOSの7500オングストローム し、その上に250オングストロームのタンタルバリア **キ組成物から10000キングストロースの鑑たメシキ** 5 m g の光沢剤液度を有する本発明の好ましい低気メッ

15 一ム上で磨かれた。研磨粒子を含むRODELスラリー ポリッシングパッドが使用され、過剰にメッキされた偏 と共に、溝を有するRODEL IC1000ウレタン を充填したものが図1に示されるような回転プラットホ をCMP法で除去した。定盤の回転速度は時計と反対回 りの方向に430RPMであった。キャリアの回転速度

25 の下フンチ上らの複矩固がこれなへ、下ップダウンフェ 押さえる力または圧力は6 p s i であった。ポリッシュ 1ミクロンから幅2ミクロン、深さ1ミクロンのSEM ったボイドや評価した。ボイドは、G200nm、深さ 時間は50秒であった。ウエハーはタンタルパリア層ま でクリアにされ、焦点イオンビーム走査電子顕微鏡によ

ングパッド、ウエブ (web) ポリッシングパッドまた 含有するスラリーを用い、ペルト (belt) ポリッシ は固定(fixed)研磨パッドを使用することもでき る。パッド中の講またはざらざらした部分(asper

မ္တ 【図面の簡単な説明】

ッドの底面図である。 エスーキャリア中のウエスーを示す四分断周図である。 【図1】図1は本発明に従ったポリッシングにおけるウ 【図2】図2は本発明に従った構のめるポリッシングパ

6 下フンドの戸/四区にある。 【図3】図3は萬アスペクト比のマイクロパイアおよび

【符号の説明】

6 14 点點

保持手段 スラリー

icle) リングラフィーのパターン付けされたウエバ h Qクリーブ (cleave) Dレチクル (ret

は時計と反対回りに129 r pmであった。適用された

一においても認められなかった。 【0054】研磨剤を含まない化学薬品または研磨剤を

の場合において液体の移送に必要である。 ities) または輪郭 (contours) が、全て

ポリッツングパッド

13 保持手段

16 半導体ウエハー 18 *** 7

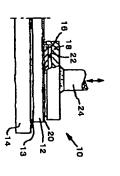
- 191

2.4 中空シャフト

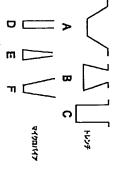
(M 1

(⊠ 2 2

特別2001-3191







レロントページの続き

03051, くドンン, くんコンアーラ・ドラ	アメリカ合衆国ニューハンプシャー共	メドウェイ、ホイットニー・ロード・7(72) 労明者 トーク・フフェブレ	(72)発明者 ジュームズ・イー・リチワルスキ アメリカ合衆国マサチューセッツ州02053。	rlborough, MA 01762 U. S. A	(71)出版人 596156668 455 Forest Street, Ma
	ベンノツャー主 ベンンアータ・ドラ 40		チワルスキ 35 ューセッツ州02053,	MA 01752 U.	Street, Ma
(72) 発明者		(72) 死明石		(72) 死则名	(72) 発明者
(72) 筑邑州 レスケラ・マーベン	オート・サロンガ、バドック・ドライプD 23	(72)発明者 ロバート・エー・スケッケイ・ササード アメリカ合衆国ニューローク州11768, フ	アメリカ合衆国ニューヨーク共11566、メリック、ウィルソン・アベニュー・1763	ーム・163 (72)発明者 ジェームメ・エル・マーティン	(72) 発明者 ステファン・メナール フランス、69003・リョン、リュ・パンド